

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-49062

(43)公開日 平成6年(1994)2月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 07 D 401/12	239	8829-4C		
	251	8829-4C		
A 01 N 43/54	D	8930-4H		
43/66		8930-4H		

審査請求 未請求 請求項の数7(全27頁)

(21)出願番号	特願平4-205083	(71)出願人	000003126 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22)出願日	平成4年(1992)7月31日	(72)発明者	石川 勝敏 千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学 株式会社内
		(72)発明者	吉川 幸宏 千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学 株式会社内
		(72)発明者	石井 勉 千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学 株式会社内

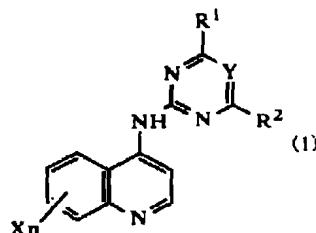
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ピリミジニルアミノまたはトリアジニルアミノキノリン誘導体とその製造法およびこれを有効成分とする農園芸用殺菌剤

(57)【要約】

【目的】 優れた病害防除効果を示し、作物にも安全な一般式(1)で表されるピリミジニルアミノおよびトリアジニルアミノキノリン誘導体、その製造法、それを有効成分として含有する農園芸用殺菌剤を提供する。

【構成】 一般式(1)で表されるピリミジニルアミノおよびトリアジニルアミノキノリン誘導体、その製造方法、それを有効成分として含有する農園芸用殺菌剤。



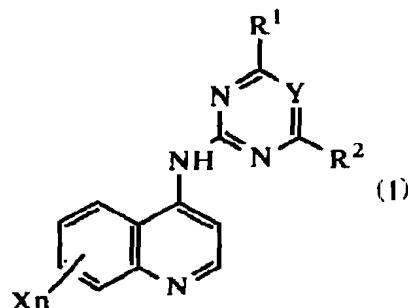
(式中、Xはハロゲン原子、nは0~2の整数、Yは窒素原子またはメチル基-CH=、R¹およびR²は互いに独立して、ハロゲン原子、炭素数1~4の直鎖または枝分かれしてもよいアルキル基、アルコキシ基、またはアルキニル基、を表わす)

I

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1) (化1)

【化1】



10

(式中、Xはハロゲン原子、nは0～2の整数、Yは窒素原子またはメチル基—CH=、R¹およびR²は互いに独立して、ハロゲン原子、炭素数1～4の直鎖または枝分かれしてもよいアルキル基、アルコキシ基、またはアルキニル基を表わす)で表わされるピリミジニルアミノまたはトリアジニルアミノキノリン誘導体。

【請求項2】 一般式(1)においてYがメチル基—CH=でありR¹およびR²は互いに独立して、炭素数1～4の直鎖または枝分かれしてもよいアルキル基、またはアルコキシ基である請求項1記載の化合物。

【請求項3】 一般式(1)においてYが窒素原子でありR¹およびR²は互いに独立して、ハロゲン原子、炭素数1～4の直鎖または枝分かれしてもよいアルキル基、またはアルコキシ基である請求項1記載の化合物。

【請求項4】 一般式(1)においてYがメチル基—CH=でありR¹がメチル基でありR²がメチルエチニル基である請求項1記載の化合物。

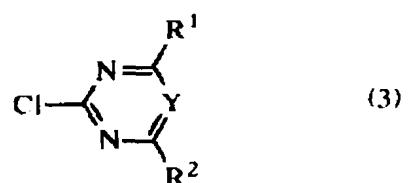
20

30

【請求項5】 一般式(2) (化2)

【化2】 (式中、Xはハロゲン原子を表し、nは0～2の整数を表わす)で表わされる4-アミノキノリン類と一般式(3) (化3)

【化3】

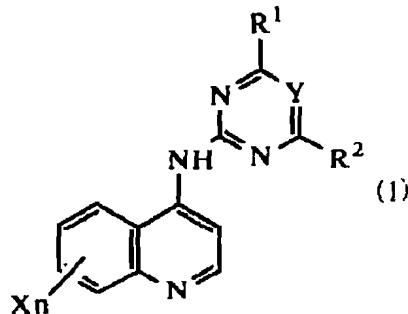


40

(式中、Yが窒素原子またはメチル基—CH=であり、R¹およびR²は互いに独立して、ハロゲン原子、炭素数1～4の直鎖または枝分かれしてもよいアルキル基、またはアルコキシ基を表す)で表されるピリミジン類またはトリアジン類を混合し、溶融状態あるいは不活性溶媒の存在下に反応させることを特徴とする一般式(1) (化4)

【化4】

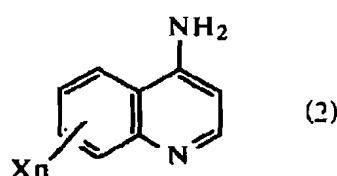
2



(式中、X、Y、R¹、R²及びnは上記と同様の意味を表す)で表わされるピリミジニルアミノまたはトリアジニルアミノキノリン誘導体の製造法。

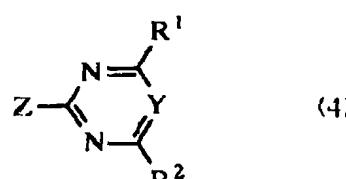
【請求項6】 一般式(2) (化5)

【化5】



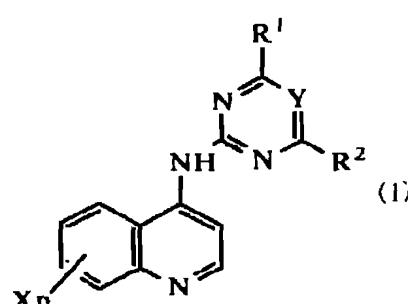
(式中、Xはハロゲン原子を表し、nは0～2の整数を表わす)で表わされる4-アミノキノリン類を金属塩にするか、あるいは塩基の存在下に一般式(4) (化6)

【化6】



(式中、Zがクロロ原子、またはメタンスルホニル基であり、Yが窒素原子またはメチル基—CH=であり、R¹およびR²は互いに独立して、ハロゲン原子、炭素数1～4の直鎖または枝分かれしてもよいアルキル基、アルコキシ基、またはアルキニル基を表す)で表されるピリミジン類またはトリアジン類を反応させることを特徴とする一般式(1) (化7)

【化7】

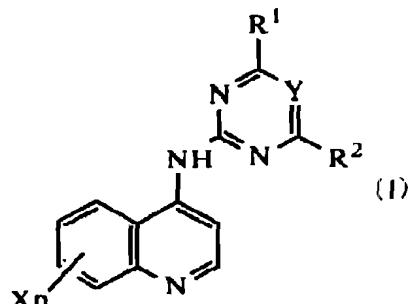


50 (式中、X、Y、R¹、R²及びnは上記と同様の意味を

表す)で表わされるピリミジニルアミノおよびトリアジニルアミノキノリン誘導体の製造法。

【請求項7】一般式(1) (化8)

【化8】



(式中、Xはハロゲン原子、nは0～2の整数、Yは窒素原子またはメチル基-CH=、R¹およびR²は互いに独立して、ハロゲン原子、炭素数1～4の直鎖または枝分かれしてもよいアルキル基、アルコキシ基、またはアルキニル基を表わす)で表わされるピリミジニルアミノまたはトリアジニルアミノキノリン誘導体を有効成分として含有する農園芸用殺菌剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規なピリミジニルアミノまたはトリアジニルアミノキノリン誘導体、その製造法およびこれを有効成分として含有する農園芸用殺菌剤に関する。

【0002】

【従来の技術】特開平1-246263号公報には4位にアリールオキシ基やアリールチオ基を有するキノリン類ムギ類がうどんこ病をはじめとして各種の植物病害に対して防除効果を有することが記載されている。

【0003】しかしながら、この公報に記載されている化合物は、アリール基としては置換フェニル基が主である。複素環基としては、ピリジル基、ピリダジル基、ピラゾール基およびテトラゾール基が、それぞれ1～2点例示されているだけであり、それらの病害防除効果は非常に低いと記載されている。従って、この公報の発明の主旨は、キノリン環の4位に置換フェノキシ基を有するものがムギ類うどんこ病を中心とした各種病害に防除効果を有するというところにある。本発明者らは、従来からピリミジン類およびトリアジン類が生体に対する親和性が良いことに着目し、生理活性物質への展開について検討してきた。そこで、キノリン環の4位にピリミジニルアミノ基またはトリアジニルアミノ基を有するものについては今まで全く検討されたことがなく、新規な化合物であることに注目し研究を開始した。比較のために、上記公報に記載された化合物の中から優れているとされているものについて試験したところ、うどんこ病防除効果の高いものは作物に対して葉害があり、葉害の

低いものは防除効果も低く実用的ではなかった。

【0004】

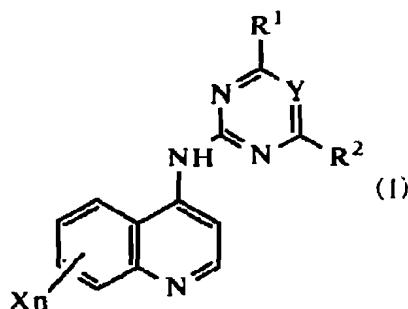
【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、植物病害に対して優れた防除効果を示すと共に、作物に対しても安全な化合物である、新規なピリミジニルアミノおよびトリアジニルアミノキノリン有導体、この新規化合物を製造する方法、ならびにこれらの化合物を含有してなる農園芸用殺菌剤を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、これらの課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明化合物が従来の化合物に比べ各種植物病害、特に各種作物のうどんこ病に対して優れた防除作用を有する上、広範囲の作物に対して全く葉害を示さないことを見いだし、本発明を完成させるに至った。即ち、本発明は、一般式(1) (化9)

【0006】

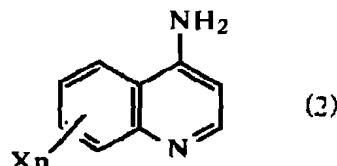
【化9】



(式中、Xはハロゲン原子、nは0～2の整数、Yは窒素原子またはメチル基-CH=、R¹およびR²は互いに独立して、ハロゲン原子、炭素数1～4の直鎖または枝分かれしてもよいアルキル基、アルコキシ基、またはアルキニル基を表わす)で表わされるピリミジニルアミノおよびトリアジニルアミノキノリン誘導体、この誘導体を、一般式(2) (化10)

【0007】

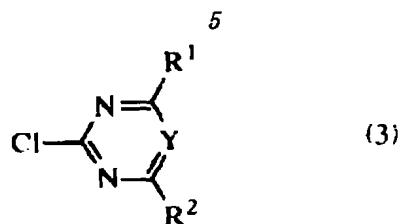
【化10】



(式中、Xはハロゲン原子を表し、nは0～2の整数を表わす)で表わされる4-アミノキノリン類と一般式(3) (化11)

【0008】

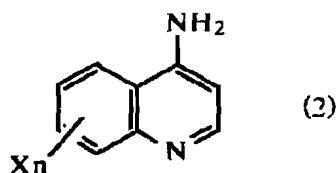
【化11】



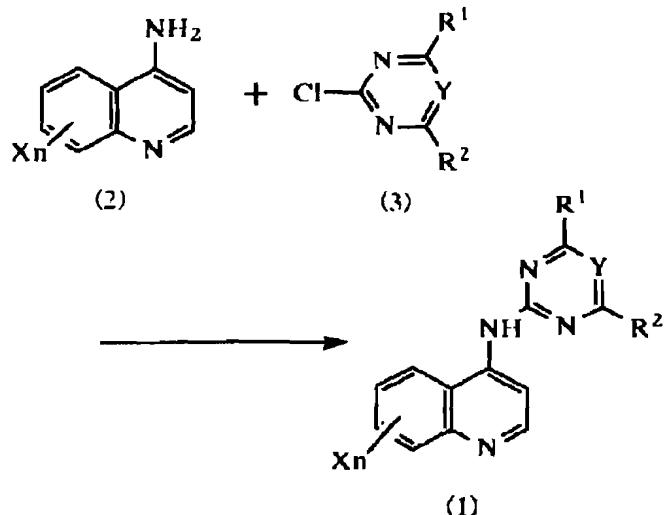
(式中、Yが窒素原子またはメチル基-CH=であり、R¹およびR²は互いに独立して、炭素数1～4の直鎖または枝分かれしてもよいアルキル基、またはアルコキシ基を表す)で表されるピリミジン類またはトリアジン類を混合し、溶融状態あるいは不活性溶媒の存在下に反応させて製造する方法、および一般式(2)(化12)

[0009]

【化12】



(式中、Xはハロゲン原子を表し、nは0～2の整数を表わす)で表わされる4-アミノキノリン類を金属塩にするか、あるいは塩基の存在下に一般式(4)(化1*)



上記の反応は、塩基の存在下に反応が進行し一般式(1)のような化合物が得られる。塩基としては、金属ナトリウム、水素化ナトリウム、水酸化アルカリ類、炭酸アルカリ類、およびビリジン、トリエチルアミン等の有機塩基が使用可能である。反応温度は0℃から溶媒の沸点まで可能であるが、20℃～120℃の範囲が望ましい。

【0013】通常、アミノ結合の合成には、対応するハロゲン化物と、アミノ化物を塩基の存在下に反応させることにより得られる。しかし、種々検討した結果、本発明の化合物は、出発物質である一般式(2)で表される

40 化合物と一般式(3)で表される化合物とを混合して加熱するか、或いは場合によっては、反応に不活性な溶媒を添加して流動性を与えて加熱するだけで得られることを見出した。反応温度は、室温から200℃の間にあり、好ましくは70℃から150℃である。反応時間は、反応温度に依ってもことなるが、通常1～10時間で完結する場合が多い。

【0014】添加する溶媒としては、本発明の反応に対し不活性であり、沸点が反応温度以上のものであれば何れでもよい。具体的には、ベンゼン、トルエンおよびキ50 シレン等の芳香族炭化水素類、ジオキサンおよびシグラ

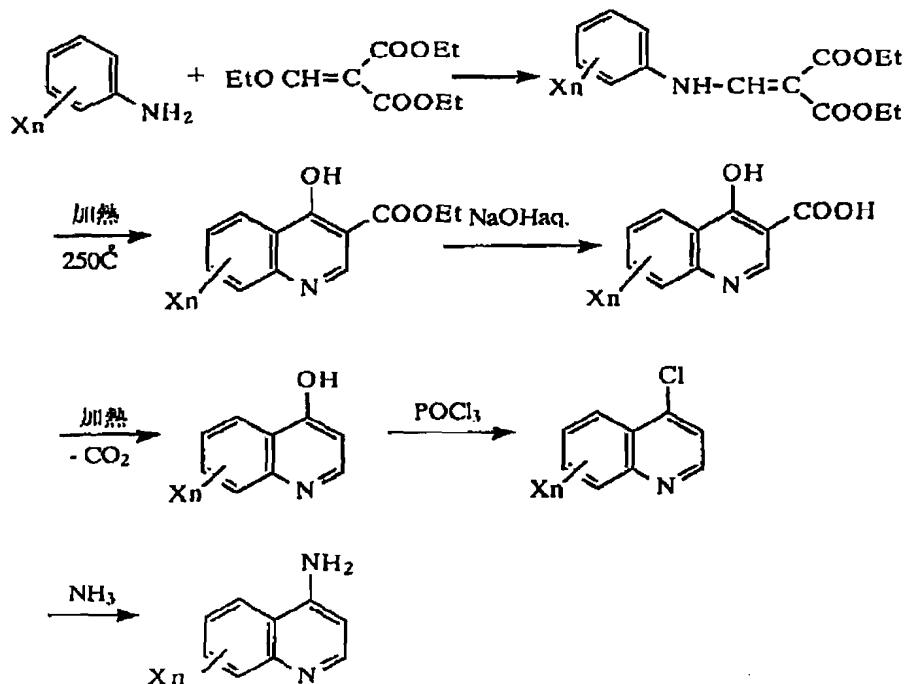
イム等のエーテル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルイミダゾリジノンおよびジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒類またはアセトニトリル等が挙げられる。

【0015】中間体である一般式(2)で示した4-アミノキノリン類は、市販されている4-クロロキノリン類又は以下に示した何れかの方法で製造した4-クロロキノリン類を、フェノール中アンモニアガスと反応させることによって製造することができる。

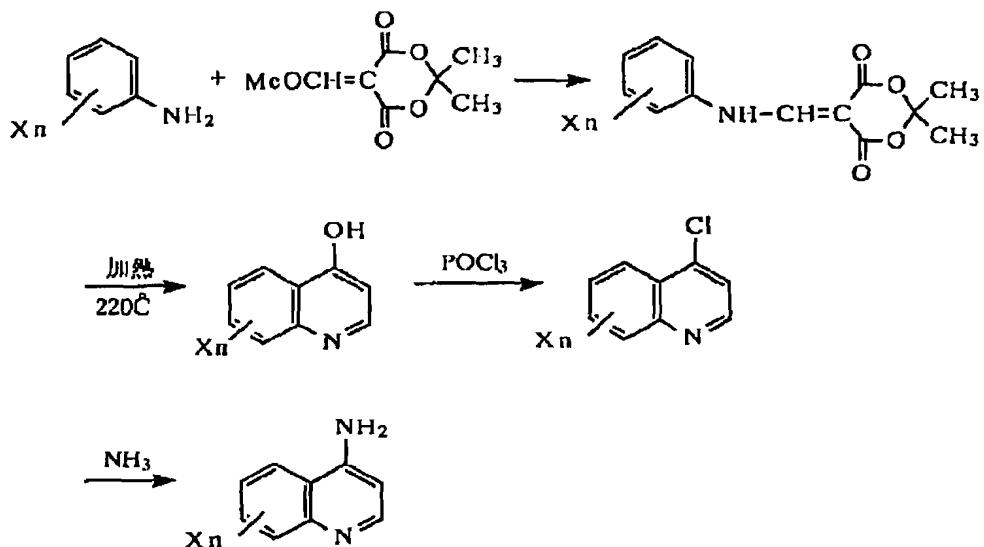
* 【0016】(i) Organic Syntheses, Col. Vol.3, 272 (1955)に記載された以下の反応式に従った方法により製造した4-クロロキノリン類を、実験化学講座21巻、(ii)、349ページに記載された反応に従って4-アミノキノリン類を、製造することができる。(化15)

【0017】

【化15】



(ii) 上記(i)の方法におけるエトキシメチレンマロニ酸ジエチルの代わりにメトキシメチレンメルドラム酸【化16】を用いて次式に従っても同様に得られる。(化16) *



また、もう一つの中間体である一般式(3)で表される 50 2-クロルピリミジン類及び2-クロルトリアジン類

9

10

は、以下の方法で製造するこよができる。

*とによっても得ることが出来る。(化17)

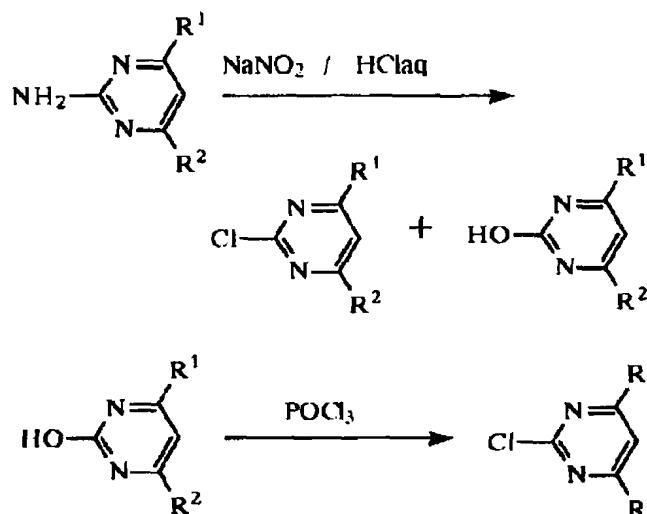
【0019】2-クロルピリミジン類は、対応するアミ

【0020】

ノ体を次式にしたがい塩酸水溶液中ジアゾ化する事によ

【化17】

って得られる。又副生するヒドロキシ体を塩素化するこ*



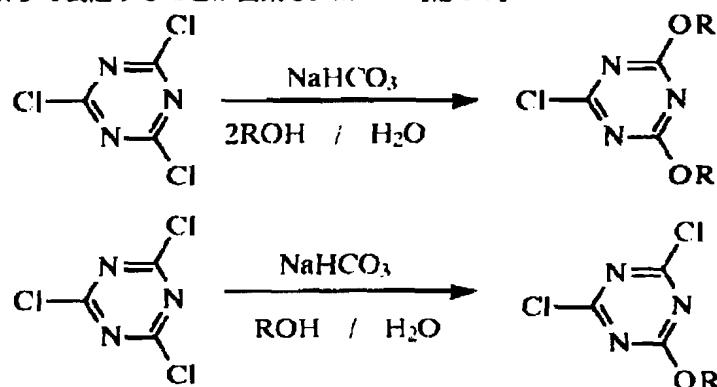
2-クロルトリアジン類は、塩化シアヌルを、J. Amer. Chem. Soc., 73, 2986, (1951) に記載された方法でア

※(化18)

ルコキシ化することによって製造することが出来る。※

【0021】

【化18】

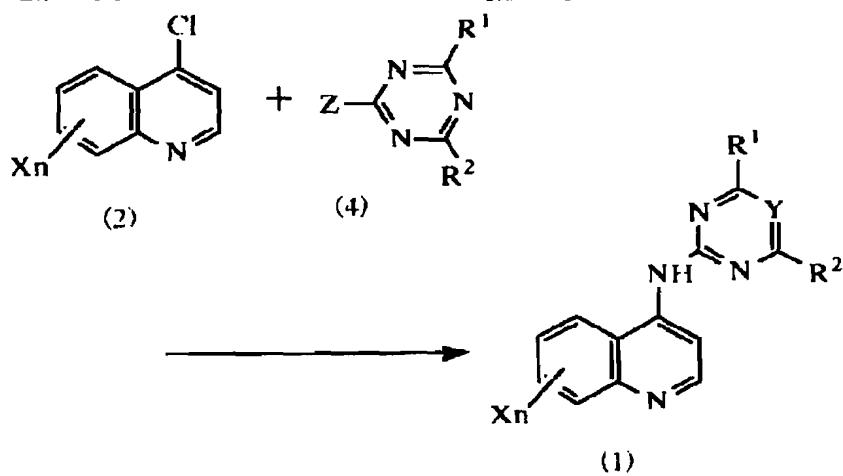


本発明の化合物は、以下に示す(B)方法(化19)に

【0022】

よっても製造するこができる。

【化19】



上記反応条件の塩基の有無、塩基の種類、反応温度、反応溶媒等は、A法に準じた条件を用いることによって製造することができる。また中間体である一般式(4)で表される2-メタンスルホニルビリミジン類は、特開昭63-23870に記載された方法に準じて製造することが出来る。もう一方の原料である4-アミノキノリン類は既に記述した方法によって製造できる。

【0023】本発明は一般式(1)で表される化合物を有効成分として含有する農園芸用殺菌剤である。

【0024】本発明の農園芸用殺菌剤は、キュウリうどんこ病、キュウリ炭疽病、トマトうどんこ病、オオムギうどんこ病、コムギうどんこ病、コムギ赤さび病、イチゴうどんこ病、イチゴ炭疽病、ブドウうどんこ病、リンゴうどんこ病、リンゴ赤星病、リンゴ斑点落葉病、リンゴ黒星病、ナシ赤星病、ナシ黒星病、ナシ黒斑病に対し優れた防除効果を示す。

【0025】本発明に係る一般式(1)で表される化合物を農園芸用殺菌剤として使用する場合は、処理する植物に対して原体をそのまま使用してもよいが、一般には不活性な液体担体または固体担体と混合し、通常用いられる製剤形態である粉剤、水和剤、フロワブル剤、乳剤、粒剤およびその他の一般に慣用される形態の製剤として使用される。更に製剤上必要ならば補助剤を添加することもできる。ここでいう担体とは、処理すべき部位への有効成分の到達を助け、また有効成分化合物の貯蔵、輸送、取扱いを容易にするために配合される合成または天然の無機または有機物質を意味する。担体としては、通常農園芸用薬剤に使用されるものであるならば固体または液体のいずれでも使用でき、特定のものに限定されるものではない。

【0026】例えば、固体担体としては、モンモリロナイト、カオリナイト等の粘土類、珪藻土、白土、タルク、バーミュキュライト、石膏、炭酸カルシウム、シリカゲル、硫酸等の無機物質、大豆粉、飼料、小麦粉等の植物性有機物質および尿素等が挙げられる。

【0027】液体担体としては、トルエン、キシレン、クメン等の芳香族炭化水素類、ケロシン、鉱油などのパラフィン系炭化水素類、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジオキサン、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類、メタノール、エタノール、プロパンオール、エチレングリコールなどのアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドおよび水等が挙げられる。更に本発明化合物の効力を増強するために、製剤の剤型、適用場面等を考慮して目的に応じてそれぞれ単独に、または組み合わせて次の様な補助剤を使用することも出来る。補助剤としては、通常農園芸用薬剤に使用される界面活性剤、結合剤（例えば、リグニンスルホン酸、アルギン酸、ポリビニルアルコール、アラビアゴム、CMCナト

リウム等）、安定剤（例えば、酸化防止用にフェノール系化合物、チオール系化合物または高級脂肪酸エステル等を用いたり、pH調整剤として磷酸塩を用いたり、時に光安定剤も用いる）等を必要に応じて単独または組み合わせて使用出来る。更に場合によっては防腐防黴のために工業用殺菌剤、防腐防黴剤などを添加することも出来る。

【0028】補助剤について更に詳しく述べる。乳化、分散、拡展、湿潤、結合、安定化等の目的ではリグニンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、ポリオキシアルキレンアルキル硫酸塩、ポリオキシアルキレンアルキルリン酸エステル塩等のアニオン性界面活性剤、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルアミン、ポリオキシアルキレンアルキルアミド、ポリオキシアルキレンアルキルアミド、ポリオキシアルキレンアルキルチオエーテル、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンブロックポリマー等の非イオン性界面活性剤、ステアリン酸カルシウム、ワックス等の滑剤、イソプロピルヒドロジエンホスフェート等の安定剤、その他メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カゼイン、アラビアゴム等が挙げられる。しかし、これらの成分は以上のものに限定されるものではない。

【0029】本発明に係る農園芸用殺菌剤における一般式(1)で表される化合物の含有量は、製剤形態によつても異なるが、通常粉剤では0.05～20重量%、水和剤では0.1～80重量%、乳剤では1～20重量%、フロワブル製剤では1～50重量%であり、好ましくは、粉剤では0.5～5重量%、水和剤では5～80重量%、粒剤では0.5～8重量%、乳剤では5～20重量%、フロワブル製剤では5～30重量%である。

【0030】補助剤の含有量は0～80重量%であり、担体の含有量は、100重量%から有効成分化合物および補助剤の含有量を差し引いた量である。

【0031】本発明組成物の施用方法としては種子消毒、茎葉散布等が挙げられるが、通常当業者が利用するどの様な施用方法にても十分な効力を発揮する。施用量および施用濃度は対象作物、対象病害、病害の発生程度、化合物の剤型、施用方法および各種環境条件等によって変動するが、散布する場合には有効成分量としてヘクタール当たり5～500gが適当であり、望ましくはヘクタール当たり10～200gである。また水和剤、フロワブル剤または乳剤を水で希釈して散布する場合、その希釈倍率は500～20,000倍が適当であり、望ましくは1,000～10,000倍である。

【0032】本発明の農園芸用殺菌剤は他の殺菌剤、殺

虫剤、除草剤および植物成長調節剤等の農薬、土壤改良剤または肥効物質との混合使用は勿論のこと、これらとの混合製剤も可能である。殺菌剤としては例えば、トリアジメホン、ヘキサコナゾール、プロクロラズ、トリフルミゾール等のアゾール系殺菌剤、メタラキシリ、オキサディキシリ等のアシルアラニン系殺菌剤、チオファネートメチル、ペノミル等のベンズイミダゾール系殺菌剤、マンゼブ等のジチオカーバメート系殺菌剤およびテトラクロロイソフタロニトリル、硫黄等が挙げられ、殺虫剤としては例えば、フェニトロチオン、ダイアジノン、ピリダフェンチオン、クロルビリホス、マラソン、フェントエート、ジメトエート、メチルチオメトン、ブロチオホス、DDVP、アセフェート、サリチオン、EPN等リン系殺虫剤、NAC、MTMC、BPMC、ピリミカーブ、カルボスルファン、メソミル等のかーバメート系殺虫剤およびエトフェンプロックス、ペルメトリノ、フェンパレレート等のビレスロイド系殺虫剤等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0033】

【実施例】次に実施例を挙げて本発明化合物の製造法を具体的に説明する。

実施例 1 (A法)

8-フルオロー-4-(4, 6-ジエトキシピリミジン-2-イルアミノ)キノリン(化合物番号82)の合成
20m1のジメチルイミダゾリジノンに0. 22gの水素化ナトリウムを加え、更に0. 8gの4-アミノ-8-フルオロキノリンを加え室温にて1時間攪拌を行った。次に1. 0gの2-クロロー-4, 6-ジエトキシピリミジンを加え1晩室温にて攪拌した。反応液を150m1の水に注ぎ塩析した後、150m1の酢酸エチルで3回抽出した。分液した後、酢酸エチル層を飽和重曹水で洗浄し、更に水洗した。無水硫酸ナトリウムで乾燥し無水硫酸ナトリウム除去後、減圧下に濃縮し得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフー(N-ヘキサン/酢酸エチル=1/1)により精製を行い目的とする標記化合物0. 95gを得た(収率65%)。

【0034】実施例 2 (A法)

7-クロロー-4-(4, 6-ジメチルピリミジン-2-イルアミノ)キノリン(化合物番号9)の合成

4-アミノ-7-クロロキノリン1. 7gと2-クロロー-4, 6-ジメチルピリミジン1. 4gをジメチルイミダゾリジノン10m1に溶解させた。混合物を130℃に加熱し5時間攪拌した。室温まで冷却し水100m1に注いだ。塩析した後、150m1の酢酸エチルで3回抽出した。分液した後、酢酸エチル層を飽和重曹水で洗浄し、更に水洗した。無水硫酸ナトリウムで乾燥し無水硫酸ナトリウム除去後、減圧下に濃縮し得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフー(N-ヘキサン/酢酸エチル=1/1)により精製を行い目的とする標記化合物0. 3gを得た(収率11%)。

【0035】実施例 3 (A法)

8-フルオロー-4-(4, 6-ジメトキシトリアジン-2-イルアミノ)キノリン(化合物番号129)の合成

20m1のジメチルイミダゾリジノンに0. 22gの水素化ナトリウムを加え、更に0. 8gの4-アミノ-8-フルオロキノリンを加え室温にて1時間攪拌を行った。次に0. 7gの2-クロロー-4, 6-ジメトキシトリアジンを加え1晩室温にて攪拌した。反応液を150m1の水に注ぎ塩析した後、150m1の酢酸エチルで3回抽出した。分液した後、酢酸エチル層を飽和重曹水で洗浄し、更に水洗した。無水硫酸ナトリウムで乾燥し無水硫酸ナトリウム除去後、減圧下に濃縮し得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフー(N-ヘキサン/酢酸エチル=1/1)により精製を行い目的とする標記化合物0. 95gを得た(収率65%)。

【0036】実施例 4 (B法)

7-クロロー-4-{4-メチル-6-(1-プロピニル)ピリミジン-2-イルアミノ}キノリン(化合物番号146)の合成

窒素雰囲気下、4-アミノ-7-クロロキノリン0. 5gを20m1のジメチルイミダゾリジノンに溶解し、室温にて攪拌下に水素化ナトリウム0. 11gを加え室温にて0. 5時間攪拌した。次に4-メチル-2-メチルスルホニル-6-(1-プロピニル)ピリミジン0. 59gを加え更に2時間攪拌した。反応液を150m1の水に注ぎ塩析した後、150m1の酢酸エチルで3回抽出した。分液した後、酢酸エチル層を飽和重曹水で洗浄し、更に水洗した。無水硫酸ナトリウムで乾燥し無水硫酸ナトリウム除去後、減圧下に濃縮し得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフー(N-ヘキサン/酢酸エチル=1/1)により精製を行い目的とする標記化合物0. 26gを得た(収率30%)。

【0037】参考例 1

4-アミノ-7-クロロキノリンの合成

フェノール40gを40~45℃に加温し、攪拌下にアンモニアガスを飽和状態になるまで吹き込んだ。次に4, 7-ジクロロキノリン10gを加えて更にアンモニアガスを吹き込みつつ195~200℃の油浴で加熱した。過剰のアンモニアガスが出て来るまで前記操作を行った。室温まで冷却した後、10%の冷塩酸水300m1に注ぎ析出した結晶を濾過した。次に濾取した結晶を水300m1に溶解させ、炭酸ナトリウムで中和した後150m1の酢酸エチルで3回抽出し分液した後、酢酸エチル層を水洗、無水硫酸ナトリウムで乾燥し無水硫酸ナトリウム除去後、減圧下に濃縮し目的とする標記化合物8. 35gを得た(収率92. 4%)。その他実施例と同様の方法で合成した化合物の例を第1表(表1~表17)にまとめた。

【0038】

【表1】

第1表

化合物番号	Xn	Y	R ¹	R ²	m.p. (°C)	NMR(400MHz) (CDCl ₃ ; δ From TMS)
1	H	CH	Me	Me		
2	H	CH	Et	Et		
3	H	CH	nPr	nPr		
4	H	CH	iPr	iPr		
5	H	CH	nBu	nBu		
6	H	CH	sBu	sBu		
7	H	CH	iBu	iBu		
8	H	CH	tBu	tBu		
9	7-Cl	CH	Me	Me	209- 212	2.47(6H,s), 5.59(1H,s), 7.50(1H,dd,J=8.8&2.2Hz), 7.78(1H,bs), 7.95(1H,d,J=8.8Hz), 8.09(1H,d,J=2.2Hz), 8.67(1H,d,J=5.1Hz), 8.81(1H,d,J=5.5Hz)

【0039】

【表2】

17

18

第1表(つづき)

化合物 番号	Xn	Y	R ¹	R ²	m.p. (°C)	NMR (400MHz) (CDCl ₃ ; δ From TMS)
10	7-Cl	CH	Et	Et		
11	7-Cl	CH	nPr	nPr		
12	7-Cl	CH	iPr	iPr		
13	7-Cl	CH	nBu	nBu		
14	7-Cl	CH	sBu	sBu		
15	7-Cl	CH	iBu	iBu		
16	7-Cl	CH	tBu	tBu		
17	7-Br	CH	Me	Me		
18	7-Br	CH	Et	Et		
19	7-Br	CH	nPr	nPr		
20	7-Br	CH	iPr	iPr		

第1表(つづき)

化合物番号	Xn	Y	R ¹	R ²	m.p. (°C)	NMR(400MHz) (CDCl ₃ ; δ From TMS)
21	7-Br	CH	nBu	nBu		
22	7-Br	CH	sBu	sBu		
23	7-Br	CH	iBu	iBu		
24	7-Br	CH	tBu	tBu		
25	7-I	CH	Me	Me		
26	7-I	CH	Et	Et		
27	7-I	CH	nPr	nPr		
28	7-I	CH	iPr	iPr		
29	7-I	CH	nBu	nBu		
30	7-I	CH	sBu	sBu		
31	7-I	CH	iBu	iBu		

第1表(つづき)

化合物番号	Xn	Y	R ¹	R ²	m.p. (°C)	NMR(400MHz) (CDCl ₃ ; δ FromTMS)
32	7-I	CH	tBu	tBu		
33	8-F	CH	Me	Me		
34	8-F	CH	Et	Et		
35	8-F	CH	nPr	nPr		
36	8-F	CH	iPr	iPr		
37	8-F	CH	nBu	nBu		
38	8-F	CH	sBu	sBu		
39	8-F	CH	iBu	iBu		
40	8-F	CH	tBu	tBu		
41	5,7-di-C1	CH	Me	Me		
42	5,7-di-C1	CH	Et	Et		

第1表(つづき)

化合物 番号	Xn	Y	R ¹	R ²	m.p. (°C)	NMR (400MHz) (CDCl ₃ ; δ FromTMS)
43	5,7-di-C1	CH	nPr	nPr		
44	5,7-di-C1	CH	iPr	iPr		
45	5,7-di-C1	CH	nBu	nBu		
46	5,7-di-C1	CH	sBu	sBu		
47	5,7-di-C1	CH	iBu	iBu		
48	5,7-di-C1	CH	tBu	tBu		
49	H	CH	O <i>Me</i>	O <i>Me</i>		
50	H	CH	O <i>Et</i>	O <i>Et</i>		
51	H	CH	O <i>nPr</i>	O <i>nPr</i>		
52	H	CH	O <i>iPr</i>	O <i>iPr</i>		
53	H	CH	O <i>nBu</i>	O <i>nBu</i>		

第1表(つづき)

化合物番号	Xn	Y	R ¹	R ²	m.p. (°C)	NMR(400MHz) (CDCl ₃ ; δ From TMS)
54	H	CH	O <i>s</i> Bu	O <i>s</i> B		
55	H	CH	O <i>i</i> Bu	O <i>i</i> Bu		
56	H	CH	O <i>t</i> Bu	O <i>t</i> Bu		
57	7-Cl	CH	O <i>Me</i>	O <i>Me</i>	171- 172	3.98(6H, s), 5.74(1H, s), 7.50-7.52(1H, m), 7.71(1H, bs), 7.92(1H, d, J=8.8Hz), 8.09(1H, d, J=2.2Hz), 8.51(1H, d, J=5.81Hz), 8.80(1H, d, J=5.1Hz)
58	7-Cl	CH	OEt	OEt		
59	7-Cl	CH	O <i>n</i> Pr	O <i>n</i> Pr		
60	7-Cl	CH	O <i>i</i> Pr	O <i>i</i> Pr		
61	7-Cl	CH	O <i>n</i> Bu	O <i>n</i> Bu		
62	7-Cl	CH	O <i>s</i> Bu	O <i>s</i> Bu		

【0044】

【表7】

第1表 (つづき)

化合物番号	Xn	Y	R ¹	R ²	m.p. (°C)	NMR (400MHz) (CDCl ₃ : δ From TMS)
63	7-Cl	CH	O <i>i</i> Bu	O <i>i</i> Bu		
64	7-Cl	CH	O <i>t</i> Bu	O <i>t</i> Bu		
65	7-Br	CH	O <i>Me</i>	O <i>Me</i>		
66	7-Br	CH	OEt	OEt		
67	7-Br	CH	O <i>n</i> Pr	O <i>n</i> Pr		
68	7-Br	CH	O <i>i</i> Pr	O <i>i</i> Pr		
69	7-Br	CH	O <i>n</i> Bu	O <i>n</i> Bu		
70	7-Br	CH	O <i>s</i> Bu	O <i>s</i> Bu		
71	7-Br	CH	O <i>i</i> Bu	O <i>i</i> Bu		
72	7-Br	CH	O <i>t</i> Bu	O <i>t</i> Bu		
73	7-I	CH	O <i>Me</i>	O <i>Me</i>		

第1表(つづき)

化合物番号	Xn	Y	R ¹	R ²	m.p. (°C)	NMR(400MHz) (CDCl ₃ : δ FromTMS)
74	7-I	CH	OEt	OEt		
75	7-I	CH	OnPr	OnPr		
76	7-I	CH	OiPr	OiPr		
77	7-I	CH	OnBu	OnBu		
78	7-I	CH	OsBu	OsBu		
79	7-I	CH	OiBu	OiBu		
80	7-I	CH	OtBu	OtBu		
81	8-F	CH	OMe	OMe	147- 148	3.98(6H,s), 5.74(1H,s), 7.38-7.43(1H,m), , 7.46-7.51(1H,m), 7.75-7.77(1H,m), 7. 78(1H,s), 8.60(1H,d,J=5.1Hz), 8.85(1H, d,J=5.1Hz)

第1表(つづき)

化合物番号	Xn	Y	R ¹	R ²	m.p. (°C)	NMR(400MHz) (CDCl ₃ ; δ From TMS)
82	8-F	CH	OEt	OEt	163-167	1.34(6H, t, J=7.3Hz), 4.35(4H, q, J=7.3Hz), 5.77(1H, s), 7.50-7.56(2H, m), 8.27(1H, dd, J=8.8&2.2Hz), 8.33(1H, d, J=5.1Hz), 8.80(1H, d, J=5.1Hz), 9.79(1H, s)
83	8-F	CH	OnPr	OnPr		
84	8-F	CH	OiPr	OiPr		
85	8-F	CH	OnBu	OnBu		
86	8-F	CH	OsBu	OsBu		
87	8-F	CH	OiBu	OiBu		
88	8-F	CH	OtBu	OtBu		
89	5,7-di-Cl	CH	OMe	OMe		
90	5,7-di-Cl	CH	OEt	OEt		

第1表(つづき)

化合物 番号	Xn	Y	R ¹	R ²	m.p. (°C)	NMR (400MHz) (CDCl ₃ ; δ FromTMS)
91	5,7-di-Cl	CH	OnPr	OnPr		
92	5,7-di-Cl	CH	OiPr	OiPr		
93	5,7-di-Cl	CH	OnBu	OnBu		
94	5,7-di-Cl	CH	OsBu	OsBu		
95	5,7-di-Cl	CH	OiBu	OiBu		
96	5,7-di-Cl	CH	OtBu	OtBu		
97	H	N	OMe	OMe		
98	H	N	OEt	OEt		
99	H	N	OnPr	OnPr		
100	H	N	OiPr	OiPr		
101	H	N	OnBu	OnBu		

第1表(つづき)

化合物番号	Xn	Y	R ¹	R ²	m.p. (°C)	NMR (400MHz) (CDCl ₃ ; δ From TMS)
102	H	N	O <i>s</i> Bu	O <i>s</i> Bu		
103	H	N	O <i>i</i> Bu	O <i>i</i> Bu		
104	H	N	O <i>t</i> Bu	O <i>t</i> Bu		
105	7-Cl	N	O <i>Me</i>	O <i>Me</i>		
106	7-Cl	N	OEt	OEt		
107	7-Cl	N	O <i>n</i> Pr	O <i>n</i> Pr		
108	7-Cl	N	O <i>i</i> Pr	O <i>i</i> Pr		
109	7-Cl	N	O <i>n</i> Bu	O <i>n</i> Bu		
110	7-Cl	N	O <i>s</i> Bu	O <i>s</i> Bu		
111	7-Cl	N	O <i>i</i> Bu	O <i>i</i> Bu		
112	7-Cl	N	O <i>t</i> Bu	O <i>t</i> Bu		

【0049】

【表12】

第1表(つづき)

化合物 番号	Xn	Y	R ¹	R ²	m.p. (°C)	NMR(400MHz) (CDCl ₃ : δ FromTMS)
113	7-Br	N	O <i>Me</i>	O <i>Me</i>		
114	7-Br	N	O <i>Et</i>	O <i>Et</i>		
115	7-Br	N	O <i>nPr</i>	O <i>nPr</i>		
116	7-Br	N	O <i>iPr</i>	O <i>iPr</i>		
117	7-Br	N	O <i>nBu</i>	O <i>nBu</i>		
118	7-Br	N	O <i>sBu</i>	O <i>sBu</i>		
119	7-Br	N	O <i>tBu</i>	O <i>tBu</i>		
120	7-Br	N	O <i>tBu</i>	O <i>tBu</i>		
121	7-I	N	O <i>Me</i>	O <i>Me</i>		
122	7-I	N	O <i>Et</i>	O <i>Et</i>		
123	7-I	N	O <i>nPr</i>	O <i>nPr</i>		

第1表(つづき)

化合物番号	Xn	Y	R ¹	R ²	m.p. (°C)	NMR(400MHz) (CDCl ₃ ; δ From TMS)
124	7-I	N	OiPr	OiPr		
125	7-I	N	OnBu	OnBu		
126	7-I	N	OsBu	OsBu		
127	7-I	N	OiBu	OiBu		
128	7-I	N	OtBu	OtBu		
129	8-F	N	OMe	OMe	184- 185	3.93(6H, s), 7.35-7.61(2H, m), 8.13-8.16 (2H, m), 8.88(1H, d, J=5.1Hz), 10.57(1H, s))
130	8-F	N	OEt	OEt	130- 131	1.33(6H, t, J=7.3Hz), 4.38(4H, q, J=7.3Hz) , 7.54-7.60(2H, m), 8.12-8.15(2H, m), 8. 88(1H, d, J=5.1Hz), 10.47(1H, s)
131	8-F	N	OnPr	OnPr		
132	8-F	N	OiPr	OiPr		

【0051】

【表14】

第1表(つづき)

化合物番号	Xn	Y	R ¹	R ²	m.p. (°C)	NMR(400MHz) (CDCl ₃ ; δ FromTMS)
133	8-F	N	OnBu	OnBu		
134	8-F	N	OsBu	OsBu		
135	8-F	N	OiBu	OiBu		
136	8-F	N	OtBu	OtBu		
137	5,7-di-Cl	N	OMe	OMe		
138	5,7-di-Cl	N	OEt	OEt		
139	5,7-di-Cl	N	OnPr	OnPr		
140	5,7-di-Cl	N	OiPr	OIPr		
141	5,7-di-Cl	N	OnBu	OnBu		
142	5,7-di-Cl	N	OsBu	OsBu		
143	5,7-di-Cl	N	OiBu	OiBu		

【0052】

* * 【表15】

第1表(つづき)

化合物番号	Xn	Y	R ¹	R ²	m.p. (°C)	NMR(400MHz) (CDCl ₃ ; δ FromTMS)
144	5,7-di-Cl	N	OtBu	OtBu		

【0053】

【表16】

第1表(つづき)

化合物番号	Xn	Y	R ¹	R ²	m.p. (°C)	NMR(400MHz) (CDCl ₃ ; δ FromTMS)
145	H	CH	Me	C≡OCH ₃		
146	7-Cl	CH	Me	C≡OCH ₃	105-106	2.14(3H,s), 2.49(3H,s), 7.51(1H,dd,J=2.289.5Hz), 7.91(1H,d,J=9.5Hz), 7.93(1H,s), 8.11(1H,d,J=2.2Hz), 8.62(1H,d,J=5.1Hz), 8.82(1H,d,J=5.1Hz)
147	7-Br	CH	Me	C≡OCH ₃		
148	7-I	CH	Me	C≡OCH ₃		
149	8-F	CH	Me	C≡OCH ₃		
150	5,7-di-Cl	CH	Me	C≡OCH ₃		
151	H	N	O <i>Me</i>	Cl		
152	7-Cl	N	O <i>Me</i>	Cl		
153	7-Br	N	O <i>Me</i>	Cl		

第1表 (つづき)

化合物番号	Xn	Y	R ¹	R ²	m.p. (°C)	NMR(400MHz) (CDCl ₃ ; δ FromTMS)
154	7-I	N	OEt	Cl		
155	8-F	N	OEt	Cl	165-	3.96(3H,s), 7.57-7.64(2H,m) 8.06(1H,d, =5.1Hz), 10.98(1H,bs)
156	5,7-di-Cl	N	OEt	Cl		
157	H	N	OEt	Cl		
158	7-Cl	N	OEt	Cl		
159	7-Br	N	OEt	Cl		
160	7-I	N	OEt	Cl		
161	8-F	N	OEt	Cl	135- 138	1.32(3H,t,J=7.3Hz), 4.38(2H,q,J=7.3Hz , 7.55-7.60(2H,m), 8.02-8.10(2H,m), 8. 92(1H,d,J=5.1Hz), 10.88(1H,bs)
162	5,7-di-Cl	N	OEt	Cl		

【0055】製剤例および生理試験例

次に本発明に係わる農園芸用殺菌剤の製剤例および試験 40 例を示す。

【0056】製剤例 1 (粉剤)

化合物番号9の化合物2部およびクレー98部を均一に混合粉碎し、有効成分2%を含有する粉剤を得た。

【0057】製剤例 2 (水和剤)

化合物番号57の化合物5部、珪藻土50部、白土43部、及びアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム2部を均一に混合粉碎して有効成分5%を含有した水和剤を得た。

【0058】製剤例 3 (水和剤)

化合物番号146の化合物10部、カオリン70部、ホワイトカーボン18部およびアルキルベンゼンスルホン酸カルシウム2部を均一に混合粉碎して均一組成の微末状の、有効成分10%を含有した水和剤を得た。

【0059】製剤例 4 (水和剤)

化合物番号9の化合物20部、アルキルベンゼンスルホン酸カルシウム3部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル5部および白土72部を均一に混合粉碎して、均一組成の微粉末状の、有効成分20%を含有した水和剤を得た。

【0060】製剤例 5 (水和剤)

化合物番号9の化合物50部、リグニンスルホン酸ナト

50

リウム1部、ホワイトカーボン5部および珪藻土44部を混合粉碎して、有効成分50%を含有する水和剤を得た。

【0061】製剤例 6 (フロワブル剤)

化合物番号57の化合物5部、プロピレングリコール7部、リグニンスルホン酸ナトリウム4部、ジオクチルスルホサクシネートナトリウム塩2部、および水82部をサンドグラインダーで温式粉碎しフロワブル剤を得た。

【0062】製剤例 7 (フロワブル剤)

化合物番号57の化合物5部、プロピレングリコール5部、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル5部、ポリオキシエチレンジアリルエーテルスルフェート5部、シリコン系消泡剤0.2部、及び水79.8部をサンドグラインダーで温式粉碎しフロワブル剤を得た。

【0063】製剤例 8 (フロワブル剤)

化合物番号146の化合物10部、プロピレングリコール7部、リグニンスルホン酸ナトリウム2部、ジオクチルスルホサクシネートナトリウム塩2部、および水79部をサンドグラインダーで温式粉碎しフロワブル剤を得た。

【0064】製剤例 9 (フロワブル剤)

*化合物番号146の化合物25部、プロピレングリコール5部、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル5部、ポリオキシエチレンジアリルエーテルスルフェート5部、シリコン系消泡剤0.2部、及び水59.8部をサンドグラインダーで温式粉碎しフロワブル剤を得た。

【0065】試験例 1

キュウリうどんこ病防除効果試験

温室内で直径7.5cmのビニールポットに生育させたキュウリ(品種:相模半白)の第一葉期苗に、製剤例2に準じて調製した水和剤を所定濃度に希釀して3ポット当たり50mlづつ散布した。葉液が風乾した後、予めキュウリ葉上で発生させておいたキュウリうどんこ病菌胞子を軽く葉上に振るい落として接種した。接種10日後に1葉当たりにキュウリうどんこ病の病斑の占める面積を次の指標に従って調査した。結果を第2表(表18)に示す。

【0066】発病度 0:発病なし

1:病斑の面積が5%以下

2: " 5~25%

20 3: " 25~50%

* 4: " 50%以上

処理区の発病度

$$\text{防除率} (\%) = \left(1 - \frac{\text{無処理区の発病度}}{\text{処理区の発病度}} \right) \times 100$$

また、薬害規準は以下のようにして判定した。

薬害規準

- : 薬害なし

± : 軽微な薬害が生じた苗がある

+ : 全ての苗に軽微な薬害が認められる

++ : 中程度の薬害であるが、回復する

30

+++ : 回復できない程度の薬害

キュウリの薬害症状:葉の周囲の生長が止まり、葉が湾曲する。

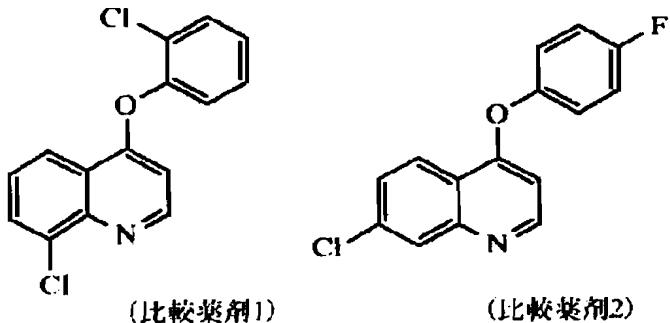
【0067】

【表18】

第2表

化合物番号	濃度(ppm)	防除価(%)	葉害
9	200	100	-
57	200	100	-
81	200	90	-
82	200	90	-
129	200	90	-
130	200	90	-
146	200	100	-
比較薬剤1	200	80	-
比較薬剤2	200	100	++
無処理区	—	0	-

【0068】比較薬剤1および2は下記の化合物(化2) * 【0069】
0)を示す。(試験例2の場合も同様) * 【化20】



比較薬剤1および2は、特開平1-246263号公報 40※3ポット当たり50mlずつ散布した。その翌日に、予めオオムギ葉上で発生させておいたオオムギうどんこ病菌胞子を軽く葉上に振るい落として接種した。接種10日後には1葉当たりにオオムギうどんこ病菌の菌叢数を調査し、次式により防除価(%)を算出した。結果を第3表(表19)に示す。

【0070】試験例 2

オオムギうどんこ病防除効果試験

温室内で直径7.5cmのビニールポットに生育させたオオムギ(品種:アズマゴールデン)の第一葉期苗に、

製剤例3に準じて調製した水和剤を所定濃度に希釈して※

$$\text{防除価(%)} = \left(1 - \frac{\text{散布区の1葉当たりの菌叢数}}{\text{無処理区の1葉当たりの菌叢数}} \right) \times 100$$

第3表

化合物番号	濃度(ppm)	防除率(%)	葉害
9	200	100	-
57	200	100	-
81	200	90	-
82	200	90	-
129	200	80	-
130	200	90	-
146	200	100	-
比較薬剤1	200	70	-
比較薬剤2	200	100	+
無処理区	—	0	-

【0072】試験例1および2の結果は、一般式(1)で表される本発明化合物キュウリうどんこ病およびオオムギうどんこ病に対して優れた防除効果を示すと共に、作物に対しても安全であることを示している。一方、本試験では比較薬剤1は効果が認められず、比較薬剤2は防除効果はあるもののキュウリに対して葉害を示した。

【0073】

【発明の効果】本発明に係わる一般式(1)で表される

化合物を含有する農園芸用殺菌剤は、農業や園芸で問題となる病害に対して顕著な防除効果を示し、特にうどんこ病類に対する効果が際立っている。一方、キュウリやムギ類等の作物に対しては極めて安全である。近年、アゾール系殺菌剤に対し耐性菌が出現してきている状況を鑑みて、これらに代わり得る優れた農園芸用殺菌剤を提供するものである。

フロントページの続き

(72)発明者 谷川 広晴

千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学
株式会社内

(72)発明者 前田 直

千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学
株式会社内

(72)発明者 川島 秀雄

千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学
株式会社内

(72)発明者 下島 均

千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学
株式会社内

(72)発明者 柳瀬 勇次

千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学
株式会社内

(72)発明者 戸村 直文

千葉県茂原市東郷1144番地 三井東圧化学
株式会社内